

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/92432 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 133/06, 123/28,
5/00, 5/02, C08L 33/06, B05D 7/24

(SUZUKI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒437-1412 静岡県小笠
郡大東町千浜353番地7号 クラリアントポリマー株
式会社 静岡テクニカルセンター内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04667

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 1 日 (01.06.2001)

(74) 代理人: 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) ; 〒100-
0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル
323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): US.

(30) 優先権データ:
特願2000-164663 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリ
アントインターナショナルリミテッド (CLARIANT
INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテン
ツ 1、ロートハウスシュトラッセ 61 Muttenz (CH).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木英之

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。



WO 01/92432 A1

(54) Title: SYNTHETIC RESIN EMULSION AND SEALER COMPOSITION CONTAINING THE SAME FOR RECOATING

(54) 発明の名称: 合成樹脂エマルジョン、およびそれを用いた塗膜塗り替え用シーラー組成物

(57) Abstract: A synthetic resin emulsion which is for use as the main component of a sealer composition for recoating and comprises water and synthetic resin particles dispersed therein. The emulsion is obtained by copolymerizing (a) 20 to 99.5 wt.% one or more alkyl (meth)acrylates (at least 50 wt.% of which is accounted for by one(s) in which the alkyl has up to 4 carbon atoms), (b) 0.5 to 10 wt.% ethylenically unsaturated carboxylic acid, and (c) 0 to 79.5 wt.% monomer copolymerizable with the ingredients (a) and (b) using an (alkyldiphenyl ether)disulfonic acid salt as an emulsifier. It has a glass transition temperature (T_g) of 15 to 50°C, and the dispersed synthetic resin particles have an average particle diameter of 0.01 to 0.2 μ m.

[続葉有]



(57) 要約:

塗膜塗り替え用シーラー組成物の主成分として用いられる、水に合成樹脂粒子を分散させてなる合成樹脂エマルジョンであって、(a) (メタ)アクリル酸アルキルエステル(ここで、アルキル基の炭素数が4以下であるものを、全(メタ)アクリル酸アルキルエステルに対して50重量%以上含む)、20~99.5重量%; (b) エチレン性不飽和カルボン酸、0.5~10重量%; および(c) 前記(a) および(b) と共重合可能な単量体、0~79.5重量%、を乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を用いて、共重合させることにより得られ、かつ、そのガラス転移温度(T_g)が15~50℃であって、分散している合成樹脂粒子の平均粒子径が0.01~0.2 μm である、合成樹脂エマルジョン。

明 細 書

合成樹脂エマルジョン、およびそれを用いた
塗膜塗り替え用シーラー組成物

[発 明 の 背 景]

発明の分野

本発明は、塗膜、特に樹脂系旧塗膜の塗り替え用水系シーラー組成物（プライマー組成物(primer composition)）の主成分として用いられる合成樹脂エマルジョンに関する。

背景技術

一般的に、建築物の外装材としては、スレートや珪酸カルシウムなどの無機系材料が使用されており、通常これら外装材の表面には、美観や保護を目的としてさらに各種上塗り材を塗布して塗膜を形成させる。このような上塗り材としては、多くの場合、アクリル系樹脂塗料が使用されている。塗膜は経時的に汚れが付着し、また紫外線や雨などの要因によって劣化する。このため、このような汚れが付着し劣化した塗膜、すなわち旧塗膜を改修する必要が生ずる。

旧塗膜の改修方法としては、旧塗膜を除去してから塗り替える方法、または旧塗膜上に新しい塗料を塗布する方法があり、後者の場合、一般的には、旧塗膜上にシーラーを塗工した後、水性の単層弾性塗料等の弾性塗料を塗布して仕上げることが多い。

従来、塗り替え用に使用されるシーラーとしては、主として有機溶剤系シーラーが使用されており、通常の水系シーラーは水性の単層弾性塗料との付着性に問題があるため、本発明者等の知る限りでは、ほとんど使用されていなかった。しかしながら、有機溶剤系シーラーは、付着性には優れるものの、多量の有機溶剤を含むため、その使用は制限される傾向にある。

したがって、塗り替え用シーラーとしては、有機溶剤を含まない水系シーラーの使用が望ましく、多くの場合、塗り替え用水系シーラーとしては、塩素化ポリオレフィンを後乳化したものが使用されている。

しかしながら、塩素化ポリオレフィンの後乳化したシーラーは、後乳化する際、塩素化ポリオレフィンを多量の有機溶剤により溶解させる必要があり、有機溶媒の使用を全く無くすることはできない。また、このようなシーラーは、塩素化ポリオレフィンの比重が大きいため、沈殿を生じ易く、貯蔵安定性に問題があることがある。さらに、このシーラーを製造するためには、塩素化ポリオレフィン樹脂と、多量の乳化剤とが必要であるために、通常の水系アクリルエマルジョンまたは水系スチレン／アクリルエマルジョンよりも原料コストが高くなる傾向がある。また、最近では、環境問題への関心の高まりから脱塩素化を望む傾向が強く、シーラーにおいて塩素を含む塩素化ポリオレフィンの使用を減らすまたは無くすることが望まれている。

【発明の概要】

本発明者等は、今般、特定の乳化剤を用いて特定の配合の単量体を共重合させることによって得られた、特定条件を満足するエマルジョンを用いて調製された水系シーラーが、キシレンまたはトルエン等のような低沸点の有機溶剤を含有しないにもかかわらず、溶剤系シーラーと同等の優れた物性、例えば旧塗膜面への密着性を示すとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

よって、本発明は、旧塗膜および上塗り塗膜との密着性に優れた水系シーラー組成物に使用される合成樹脂エマルジョンの提供をその目的としている。

したがって、本発明の合成樹脂エマルジョンは、塗膜塗り替え用シーラー組成物の主成分として用いられる、水に合成樹脂粒子を分散させてなるものであって、

(a) (メタ)アクリル酸アルキルエステル (ここで、アルキル基の炭素数が4以下であるものを、全(メタ)アクリル酸アルキルエステルに対して50重量%以上含む)、20～99.5重量%、

(b) エチレン性不飽和カルボン酸、0.5～10重量%、および

(c) 前記(a)および(b)と共重合可能な単量体、0～79.5重量%を、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を用いて、共重合させることにより得られ、かつ、

そのガラス転移温度(T_g)が15～50℃であって、分散している合成樹脂粒

子の平均粒子径が0.01～0.2 μm であるものである。

本発明の別の態様によれば、本発明の塗膜塗り替え用シーラー組成物は、前記合成樹脂エマルジョンを含んでなるものである。

[発明の具体的説明]

合成樹脂エマルジョン

本発明による合成樹脂エマルジョンは、旧塗膜塗り替え用シーラー組成物の主成分として用いられる。ここで、旧塗膜とは、建築物の外装材表面に塗布された各種樹脂系塗料により形成された塗膜であって、経時的に汚れが付着したり、または紫外線や雨等の影響により劣化した塗膜のことをいう。このとき、各種樹脂系塗料としては、樹脂系の塗料であれば溶剤系または水系を問わずいずれのものであってもよいが、具体例としては、例えばアクリル系樹脂塗料、アクリル／酢酸ビニル系樹脂塗料、アクリル／スチレン系樹脂塗料、塩化ビニル系樹脂塗料、アルキド系樹脂塗料、およびウレタン系樹脂塗料等が挙げられる。本発明においては、このうち、アクリル系樹脂塗料またはアクリル／酢酸ビニル系樹脂塗料が好ましい。

また、旧塗膜塗り替え用シーラー組成物とは、建築物の外装材の修飾または保護のために設けられる上塗り塗膜（もしくは外装塗装）と、外装材表面の旧塗膜との密着性の向上、および上塗り塗膜の外観の向上等を目的として、旧塗膜に塗布されるものを意味する。

上塗り材としては、水系または溶剤系のいずれものタイプのものであってもよく、具体的には例えば、単層弾性塗料、複層弾性塗料などの弾性塗料、アクリル系樹脂塗料、アクリル／スチレン系樹脂塗料、アクリル／シリコーン系樹脂塗料、シリコーン系樹脂塗料、アクリル／ウレタン系樹脂塗料、およびウレタン系樹脂塗料等が挙げられる。このうち、一般的に塗り替えに使われることが多い、単層弾性塗料が好ましいものとして挙げられる。

前記したように、本発明による合成樹脂エマルジョンは、水に合成樹脂粒子を分散させてなるものであって、

(a) (メタ)アクリル酸アルキルエステル（ここで、アルキル基の炭素数が4

以下であるものを、全(メタ)アクリル酸アルキルエステルに対して50重量%以上含む)、20~99.5重量%、

(b) エチレン性不飽和カルボン酸 0.5~10重量%、および

(c) 前記(a)および(b)と共重合可能な単量体 0~79.5重量%を、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を用いて、共重合させることにより得られるものである。そして、この合成樹脂エマルジョンのガラス転移温度(T_g)は15~50℃であり、かつ、そこに分散している合成樹脂粒子の平均粒子径は0.01~0.2 μm である。

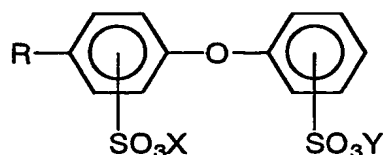
本発明による合成樹脂エマルジョンは、各種樹脂系の劣化した旧塗膜への浸透性に優れ、塗り替え用上塗り材として用いられる単層弾性塗料や複層弾性塗料などの塗料との密着性、特に耐水密着性に優れる。このため、上塗り材とシーラーとの界面およびシーラーと旧塗膜との界面において、いわゆるフクレを生じたり、または上塗り塗膜が剥離したりすることもない。また、本発明による合成樹脂エマルジョンによれば、低沸点溶剤のような有機溶剤を含有することなく、溶剤系並みの旧塗膜への密着性を有する水系シーラー組成物を調製することができるので、現場における塗装の際に問題となっていた、大気汚染や悪臭の発生を防止することができる。さらに、本発明による合成樹脂エマルジョンによれば、塩素化ポリオレフィンの使用を避けるか、またはその使用量を減少させることができるので、従来型の水系シーラーの臭気を改善することができ、またシーラー組成物における塩素含量を減らすこともできる。

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩

本発明においては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を、共重合時に乳化剤として用いるか、または共重合後に添加することにより、本発明の合成樹脂エマルジョン中に含有させる。本発明においては、共重合時に乳化剤として用いて該合成樹脂エマルジョンに含有させることが好ましい。

本発明において、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩は、下記式(I)で表される化合物である。

式 (I) :



前記式中、Rはアルキル基を表し、XおよびYはそれぞれ、Na、K、NH₃のような一価の陽イオンを表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。これらの中でも、入手が容易であるという点からナトリウム (Na) が好ましい。したがって、本発明において乳化剤として使用されるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムが好ましい。

本発明において使用されるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩は、合成樹脂エマルジョンに耐アルカリ性を付与する効果もある。したがって、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩の使用は、シーラーおよび上塗り材は無機基材由来のアルカリから保護できるとの利点が得られる点でも有利である。

本発明において、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムは、商品名ベレックスSSL、ベレックスSSH (以上、花王株式会社製)、Dowfax 2A1、ニューコール271A、またはニューコール271S (以上、日本乳化剤社製) などとして入手することができる。同様に、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウムは、例えば商品名ニューコール271NH (日本乳化剤社製) として入手することができる。

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩の使用量は、全モノマーに対して、0.1~20重量%用いることが好ましく、0.3~10重量%用いることがより好ましい。アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩の使用量が前記範囲内にあることは、シーラーとしての付着性および耐水性により優れる点から好ましい。

さらに本発明においては乳化剤として、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩に加えて、他の界面活性剤を併用することができる。

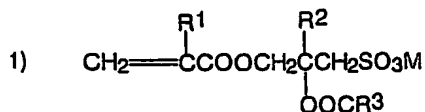
このような他の界面活性剤としては、通常の乳化重合に用いられるアニオン系

界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、構造中にラジカル重合性不飽和結合を有するラジカル重合性界面活性剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

このようなアニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

同様に、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレングリコール型またはポリオキシプロピレングリコール型等のものが挙げられる。

ラジカル重合性界面活性剤としては、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、アニオン性界面活性剤、非イオン性反応性界面活性剤などのものも挙げられる。ラジカル重合性界面活性剤の具体例としては、以下に示す化合物1)～15)が挙げられる。

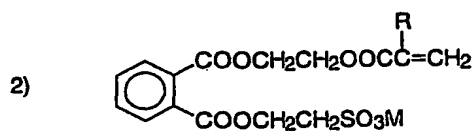


$\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}^3: \text{C}_{7-21}$ のアルキル, アルケニル基

M : アルカリ金属, アンモニウム基、

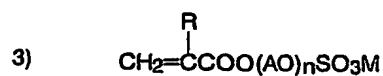
(特開昭54-144317号公報参照)、



$\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3$

M : アルカリ金属, アンモニウム基, アミン、

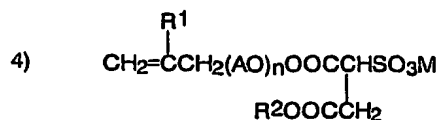
(特開昭55-115419号公報参照)、



$\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3, \text{A}: \text{アルキレン基}, n: 2 \text{ 以上の整数、}$

$\text{M}: 1 \text{ 価}, 2 \text{ 価の陽イオン、}$

(特開昭62-34947号公報参照)、



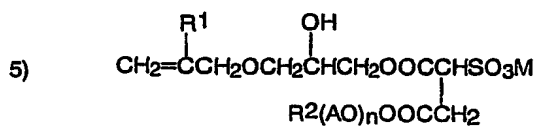
$\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3$

R^2 : 非置換または置換炭化水素基等、

$\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基, 置換アルキレン基、

$n: 0, \text{ 正数、}$

(特公昭49-46291号公報参照)、



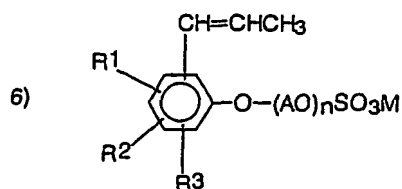
$\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3、$

R^2 : 非置換または置換炭化水素基, アミノ基等、

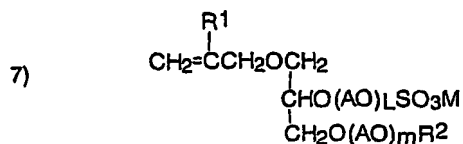
$\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、 $n: 0 \sim 100、$

$\text{M}: 1 \text{ 価}, 2 \text{ 価の陽イオン、}$

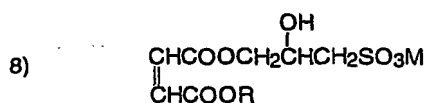
(特開昭58-203960号公報参照)、



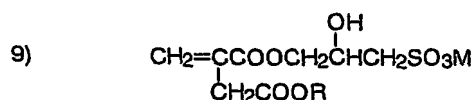
R^1 : C_{6-18} のアルキル基等、
 R^2 : H, C_{6-18} のアルキル基等、
 R^3 : H, プロペニル基、
A : C_{2-4} のアルキレン基, 置換アルキレン基、
M : アルカリ金属等、
n : 1 ~ 200、
(特開平4-53802号公報参照)



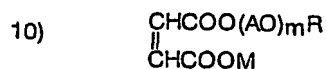
R^1 : H, CH_3 、 R^2 : C_{8-24} の炭化水素基等、
A : C_{2-4} のアルキレン基、
M : H, アルカリ金属, アルカリ土類金属、
アンモニウム基等、
L : 0 ~ 20、
m : 0 ~ 50、
(特開昭62-104802号公報参照)、



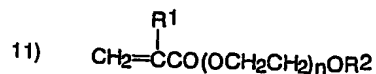
R : C_{8-22} の炭化水素基、
M : アルカリ金属, アンモニウム基、
(特開昭49-40388号公報参照)、



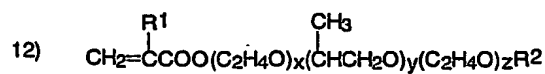
R : C_{8-22} の炭化水素基、
M : アルカリ金属, アンモニウム基、
(特開昭49-40388号公報参照)、



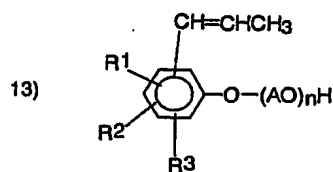
R : アルキル, アルキルフェニル、A : エチレン、
M : アンモニウム, アミン, アルカリ金属、
m : 9, 12, 14, 28 (実施例)、
(特開昭52-134658号公報参照)、



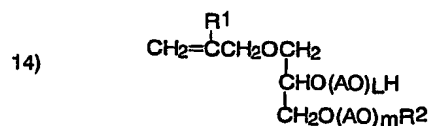
R^1 : H, CH_3 、 R^2 : H, CH_3 、
 $-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$ 、
 n : 4~30、
 (特開昭53-126093号公報参照)、



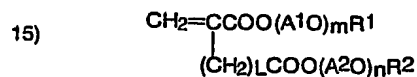
R^1, R^2 : H, CH_3 、 x : 0~100、
 y : 0~100、 z : 0~100、
 $1 \leq x+y+z \leq 100$ 、
 (特開昭56-28208号公報参照)、



R^1 : C_{6-18} のアルキル基等、
 R^2 : H, C_{6-18} のアルキル基等、
 R^3 : H, プロペニル基、
 A : C_{2-4} のアルキレン基、置換アメキレン基、
 n : 1~200、
 (特開平4-50204号公報参照)、



R^1 : H, CH_3 、 R^2 : C_{8-24} の炭化水素基、アシル基、
 A : C_{2-4} のアルキレン基、
 L : 0~100、 m : 0~50、
 (特開昭62-104802号公報参照)、



R^1, R^2 : H, C_{1-20} の炭化水素基、アシル基、
 A^1, A^2 : C_{2-4} のアルキレン基、置換アルキレン基、
 L : 1, 2、 m, n : 0, 正数、 $m+n \geq 3$ 、
 R^1, R^2 がいずれもHである場合は $m, n \geq 1$ 、
 (特開昭50-98484号公報参照)

このような他の界面活性剤の使用量としては、全モノマーに対して、0～15重量%用いることが好ましく、0.1～10重量%用いることがより好ましい。他の界面活性剤の使用量が前記範囲内にあることにより、重合時の凝集物の発生が抑えることができ、エマルジョンの耐水性の著しい低下も抑えることができる。

(a) (メタ)アクリル酸アルキルエステル

本発明による合成樹脂エマルジョンは、モノマーとして少なくとも(メタ)アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸とこれらと共重合可能な単量体とを用い、これらを重合させることにより得られるものである。

本発明において、このような重合用モノマーとして用いることができる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。このような(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、そのアルキル基の炭素数が1～12であるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましい。具体的には、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-, t-, i s o-の各ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明においては、使用される(メタ)アクリル酸アルキルエステル全量の内50重量%以上が、アルキル基の炭素数が4以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルであることが必要である。本発明の好ましい態様によれば、使用される(メタ)アクリル酸アルキルエステル全量に対して、アルキル基の炭素数が4以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、50重量%以上含まれることが好ましく、70重量%以上含まれることがさらに好ましい。

使用される(メタ)アクリル酸アルキルエステル全量の内50重量%以上が、

アルキル基の炭素数が4以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルであると、上塗り材である弾性塗材の樹脂組成に近似のものとなるので、本発明による合成樹脂エマルジョンを用いたシーラーと上塗り材との密着性が良好となり、有利である。またこの場合は、耐水密着性に優れる点でも有利である。

炭素数が4以下であるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。したがって、アルキル基の炭素数が4以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、およびエチルメタクリレートが好ましいものとして挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明においては、さらに、耐候性、皮膜の透明性、耐水性、および得られる皮膜のタフネスの点で、メチルメタクリレート、およびブチルアクリレートがより好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用量としては、全モノマーに対して、通常、20～99.5重量%用いられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用量が、前記範囲内であることは、上塗り塗膜との層間剥離や種々の密着不良のが生ずることを防止できる点で好ましい。

(b) エチレン性不飽和カルボン酸

本発明においてエマルジョン形成のために用いられるモノマーであるエチレン性不飽和カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。エチレン性不飽和カルボン酸を使用することにより、得られる合成樹脂エマルジョンをより安定化させることができる。

本発明におけるエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸等のモノカルボン酸、およびジカルボン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

これらの中では、入手の容易さ、共重合性、得られるエマルジョンの貯蔵安定性、シーラーとして用いた時の上塗り塗膜との密着性の良さ等の点で、アクリル

酸、およびメタクリル酸が好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸の使用量としては、全モノマーに対して、0.5～10.0重量%用いることが好ましく、1.0～6.0重量%用いるのがより好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の使用量が前記範囲内にあることは、得られるエマルジョンの安定性の点で有利であり、また、シーラーとして塗布した場合の耐水性がより優れる点で好ましい。

(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体

本発明において用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ラジカル重合性不飽和結合を有するものが好ましい。

また前記の共重合可能な単量体としては、官能基含有単量体、および架橋性モノマー等も使用することができる。

官能基含有単量体としては、例えば、グリシジル基、ウレイド基、アセトアセトキシ基、アセトアセチル基、アミド基、アリル基、シリル基、ニトリル基、およびヒドロキシル基から選ばれる官能基を含有する単量体を使用することができる。このような単量体を使用することにより、エマルジョン中の官能基が旧塗膜と上塗り材に化学的に作用でき、これらとシーラーとの密着性および耐水密着性を向上させることができる。

本発明において用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体としては、具体的には、例えば、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ペオバ(パーサチック酸ビニルエステル)等のビニルエステル類、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレート、アセト酢酸アリ

ル、2-ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリル酸アルコキシエチル、およびメタクリルアミドエチルエチレンウレアなどが挙げられる。

さらには、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルアルコキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、エポキシアルコキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルジメトキシシラン等のエポキシアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルコキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、およびγ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシランなども挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明において、共重合可能な単量体としては、スチレンを用いることが好ましい。スチレンを用いることは、得られるシーラーの耐水性および耐アルカリ性を向上させ、また合成樹脂エマルジョンのガラス転移温度を調整できる点で有利である。さらに、スチレンの使用はコスト削減の観点からも好ましい。

また本発明において、共重合可能な単量体として官能基含有単量体を用いる場合には、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。なお、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートは、アセトアセトキシ基を含有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートのことである。また、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートは前記したスチレンと併用して、共重合可能な単量体として使用することもできる。本発明においては、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、アセトアセトキシエチルメタクリレートがより好ましい。

架橋性モノマーとしては、例えば、重合性不飽和基を2個以上有するモノマーが好適なものとして例示される。このような重合性不飽和基を2個以上有するモノマーとしては、例えば、ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル

化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコール（メタ）アクリレート、1，3-ブチルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリットトリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、およびテトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

これら架橋性モノマーの使用は、得られる合成樹脂エマルジョンの耐水性、耐アルカリ性、耐薬品性等が向上するという利点を有するものの、架橋密度が高くなり、上塗り塗料との密着性が低下したり、長期的には架橋点が紫外線により劣化して急激に物性が低下する危険性があるので、その使用量は極力少なくすることが好ましい。

本発明においては、このような共重合可能な単量体の使用量は、使用する共重合性の単量体の種類や他のモノマーの使用量等により適宜変更することが可能であるが、本発明においては0～79.5重量%であり、0～70重量%以下であることが好ましい。共重合可能な単量体として、グリシジル基、ウレイド基、アセトアセトキシ基、アセトアセチル基、アミド基、アリル基、シリル基、ニトリル基、およびヒドロキシル基から選ばれる官能基を含有する単量体を用いる場合には、その使用量は全モノマーに対して0.1～10重量%であることが好ましく、0.3～5.0重量%であることがより好ましい。前記官能基を含有する単量体の使用量が前記範囲内にあることは、シーラーと、旧塗膜および上塗塗材との密着性および耐水性の点から有利である。また、合成樹脂エマルジョンの安定性の観点からも優れている。

本発明による合成樹脂エマルジョンにおいて用いることができるその他の補助成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。この

ような使用可能な成分としては、例えば、重合開始剤、造膜助剤、MFT調整剤、連鎖移動剤、表面張力低下剤、水性媒体、pH調整剤（もしくは中和剤）、増粘剤、凍結防止剤、消泡剤、および防腐剤などの公知の添加剤が挙げられる。

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム（APS）等の過硫酸塩、過酸化水素、ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、およびこれらと還元剤とを組み合わせたレドックス重合開始剤、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等の炭素数2～8のカルボン酸類、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ノルマルメルカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリセロール等のメルカプタン類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

旧塗膜の状態や種類によっては、シーラー塗装時にシーラーが旧塗膜にはじかれ、塗装困難な状態となる場合がある。このような場合にはシーラー組成物に使用する合成樹脂エマルジョンに表面張力低下剤を添加してもよい。

表面張力低下剤としては、表面張力低下能を有するアルコール等の有機溶剤、表面張力低下能を有する界面活性剤、などが挙げられるが、臭気および安全性の観点から、前記表面張力低下能を有する界面活性剤が好ましい。表面張力低下能を有する界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン性フッ素系界面活性剤；例えば、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン性フッ素系界面活性剤；例えば、パーフルオロアルキルベタイン等の両性フッ素系界面活性剤；例えば、パーフルオロアルキルアミノオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物等のノニオン性フッ素系界

面活性剤；例えば、ジオクチルスルホコハク酸塩等のアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩等のポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、アルキルアリルスルホン酸塩およびその縮合物、アルキル硫酸エステル塩；例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

最低造膜温度

本発明による合成樹脂エマルジョンは、その最低造膜温度（MFT）が0℃以下であることが好ましい。MFTは、MFT測定機（テスター産業株式会社製）を使用することにより測定することができる。ここで、最低造膜温度とは、乾燥の進行とともにエマルジョン中の水が揮発して、合成樹脂粒子が密に充填し、これらの粒子が融着および拡散して、連続皮膜を形成されるために必要な最低温度のことをいう。

本発明による合成樹脂エマルジョンを用いたシーラー組成物は、通常、屋内外の建設現場で塗布される。MFTが0℃以下であると、通常的环境温度下で常に造膜させることができる点で有利である。

合成樹脂エマルジョンのMFTを調整するために、合成樹脂エマルジョンに、造膜助剤もしくはMFT調整剤としての高沸点溶剤を使用することができる。したがって、MFTを0℃以下にするために、造膜助剤を使用することができる。

造膜助剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテルアルコールおよびエーテル系溶剤、エステルおよびエーテルエステル系溶剤等が挙げられる。なおここで高沸点溶剤は、好ましくは沸点が150℃以上であるような有機溶媒である。

具体的には、炭化水素系溶剤としては、例えば、ミネラルスピリット、石油系

混合溶剤等が挙げられ、アルコール系溶剤としては、例えば、ベンジルアルコール等が挙げられ、また、エーテルアルコールおよびエーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPM）、プロピレングリコールn-ブチルエーテル（PnB）、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル（DPnB）、エチレングリコールモノ2エチルヘキシルエーテル（EHG）等が挙げられる。さらに、エステルおよびエーテルエステル系溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（BCA）、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート（テキサノール）等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明においては、エマルジョン粒子内に入り込みやすいこと、MFTの低下効果、添加後の安定性等の観点から、造膜助剤としては、テキサノール、EHG、またはDPnBなどが好ましく、テキサノールがより好ましい。

ガラス転移温度

本発明による合成樹脂エマルジョンは、そのガラス転移温度（ T_g ）が、15～50℃、好ましくは20～45℃であることが好ましい。ここで、ガラス転移温度とは、合成樹脂エマルジョン中の合成樹脂粒子が堅くて脆いガラス状態から軟らかいゴム状態に相変化を起こす温度をいう。本発明におけるガラス転移温度は、下記のようなFOXの式を計算することにより求めることができる。

（FOXの式）

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_n/T_{gn}$$

$$W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_n = 1$$

[式中、

1～nは、正数を意味し、

W_1 、 W_2 、 W_3 、 \dots 、 W_n は、各モノマーの重量分率を意味し、

T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 、 \dots 、 T_{gn} は各ホモポリマーのガラス転移点（絶対温度）を意味する。]

ガラス転移温度が前記範囲内にあることは、シーラーと上塗り塗膜との密着性が優れる点で好ましい。またガラス転移温度がこのような温度範囲内にあることによってMFTを0℃以下にするための造膜助剤の使用量を減少させることができるので、合成樹脂エマルジョン中の造膜助剤含量を相対的に低下させることができ、その結果、合成樹脂エマルジョンの耐水性および安定性を向上させることができる。

一方、ガラス転移温度が15℃より低い場合には、MFTを0℃以下にするための造膜助剤使用量は少なくすむものの、シーラーと上塗り塗膜との密着性が低下してしまうことがある。また、ガラス転移温度が50℃より高い場合には、MFTを0℃以下にするための造膜助剤の使用量が増加することとなるため、合成樹脂エマルジョンの安定性が低下することがあり、さらに、シーラー皮膜中に造膜助剤が過剰に残留するので該皮膜の耐水性が低下することがある。

エマルジョンに分散している合成樹脂粒子の平均粒子径

本発明による合成樹脂エマルジョンに分散している合成樹脂粒子の平均粒子径は、0.01～0.2μmであり、0.05～0.15μmであることが好ましい。平均粒子径を上記範囲におくことで、乳化剤の使用量を少なくすることができ、また、合成樹脂エマルジョンに十分な耐水性を付与することができる。

本発明においては、合成樹脂エマルジョンに分散している合成樹脂粒子の平均粒子径は、平均粒子径は一般的に光子相関法呼ばれている原理によって測定することができ、具体的には、例えばNICOMP MODEL 370 submicron particle sizer (Pacific Scientific社製)を用いて測定することができる。

合成樹脂エマルジョンの製造方法

本発明による合成樹脂エマルジョンは、乳化剤であるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩の存在下、モノマーとして、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、エチレン性不飽和カルボン酸と、これらと共重合可能な単量体とを共重合させることにより製造することができる。

重合の方法としては、特に制限はなく、例えば、重合缶に、水、乳化剤、モノ

マー全てを仕込み、昇温して、適宜重合開始剤を加えて重合を進行させるバッチ重合法、重合缶に、水、乳化剤を仕込み、昇温して、モノマーを滴下するモノマー滴下法、更には、滴下するモノマーを予め乳化剤と水とで乳化させた後、滴下する乳化モノマー滴下法、などが挙げられる。

重合に用いるモノマーおよび補助成分としては、前記したように、前記のモノマーおよび／または補助成分から適宜選択することができる。また、重合の反応条件としては、特に制限はなく、共重合成分の種類、目的等に応じて適宜選択することができる。

シーラー組成物

本発明によるシーラー組成物は、前記した本発明による合成樹脂エマルジョンを含んでなる。本発明によるシーラー組成物は、前記した合成樹脂エマルジョンを含んでなるものである限り、慣用の種々の成分を含むことができる。

したがって、本発明によるシーラー組成物は、塩素化ポリオレフィン水性分散体をさらに含むことができる。このように本発明による合成樹脂エマルジョンと塩素化ポリオレフィン水性分散体とを含んでなるシーラー組成物は、非常に劣化した旧塗膜や、特殊な樹脂系の旧塗膜であっても、優れた密着性および耐水性を発揮することができる。また、このようにシーラー組成物において、合成樹脂エマルジョンと塩素化ポリオレフィン水性分散体とが有利に併用できるため、塩素化ポリオレフィン水性分散体を主成分とする従来の水系シーラーにおいて、本発明による合成樹脂エマルジョンを使用することによって、その臭気を低減させることができ、また製品コストを削減することもできる。

また、本発明によるシーラー組成物は、さらに別の補助剤を含むことができる。このような補助剤としては、例えば、消泡剤、湿潤剤、凍結防止剤、防腐剤、粘度調整剤、分散剤、造膜助剤、可塑剤、顔料等の着色剤、石膏、セメント、および充填剤等が例示できる。これら補助剤の他に、さらに、乾燥性の向上や塗装性向上の目的で少量の溶剤を包含させてもよい。

これらの補助剤をシーラー組成物に配合するにあたっては、これら補助剤を予め配合しておいたもの（例えば顔料ペースト）を別途用意しておき、これを合成

樹脂エマルジョンと混合させて配合してもよい。

塗膜の塗り替え方法

本発明の更に別の態様によれば、外装材表面の旧塗膜に、本発明によるシーラ一組成物を塗布し、次いでその上から上塗り材を塗布することを含んでなる、外装材表面の塗膜の塗り替え方法が提供される。

〔実 施 例〕

以下本発明を以下の例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

エマルジョンの調製

エマルジョン 1

反応缶に、水 422 重量部、アニオン性界面活性剤（50%水溶液）6 重量部、ノニオン性界面活性剤（80%水溶液）7 重量部を仕込み（下仕込）、ここに、水 400 重量部、酢酸ナトリウム 1.8 重量部、Dowfax 2A1（日本乳化剤社製、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（50%水溶液））11 重量部、アニオン性界面活性剤 11 重量部、ノニオン性界面活性剤 7 重量部、メチルメタクリレート（モノマー(a)）210 重量部、ブチルアクリレート（モノマー(a)）225 重量部、80%アクリル酸（モノマー(b)）28 重量部、およびスチレン（モノマー(c)）315 重量部を乳化混合したもの（乳化モノマー）を滴下し、温度を 80℃にコントロールし、重合開始剤として 3%過硫酸カリウム 87.5 重量部を滴下して乳化重合させる。重合終了後冷却して、アンモニア水（10%アンモニア）によって中和し、さらに造膜助剤としてテキサノール 196 部をそこに添加した。次いで水を加えて不揮発分を約 45%に調整したエマルジョン 1 を得た。得られたエマルジョンのガラス転移温度（T_g：計算値）は 36℃であった。

エマルジョン 2 ～ 11

表 1 に示した組成に従い、エマルジョン 1 の場合と同様にしてエマルジョン 2

～ 1 1 を調製した。なお、表 1 における値は全て重量部を表す。

表1

	エマルジョン										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
乳化モナー: 水	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
酢酸ナトリウム(3水塩)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Dowfax 2A1	11	11	11	11	37.5	11	11	0	11	11	11
アニオン性界面活性剤(50%水溶液)	11	11	11	11	0	11	11	33	11	11	11
ノニオン性界面活性剤(80%水溶液)	7	7	7	7	0	7	7	0	7	7	7
式7)の界面活性剤(100%品)	0	0	0	0	7.5	0	0	0	0	0	0
(a):メチルメタクリレート	210	210	525	210	210	225	112.5	210	0	112.5	300
アethylアクリレート	225	225	225	225	225	300	187.5	225	0	525	150
2-エチルヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	195	0	0
(b):80%アクリル酸	28	28	11.3	28	28	28	28	28	28	28	28
メタクリル酸	0	0	4.5	0	0	0	0	0	0	0	0
(c):スチレン	315	315	0	315	315	225	450	315	555	112.5	300
アセトセトキエチルメタクリレート	0	0	0	22.5	22.5	22.5	22.5	0	0	0	0
グリジニルメタクリレート	0	7.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メタクリルアミド・エチルエチレンウレア	0	0	11.3	0	0	0	0	0	0	0	0
下仕込: 水	422	422	422	422	422	422	422	422	422	422	422
Dowfax 2A1	0	0	0	0	37.5	0	0	0	0	0	0
アニオン性界面活性剤(50%水溶液)	6	6	6	6	0	6	6	4	6	6	6
ノニオン性界面活性剤(80%水溶液)	7	7	7	7	0	7	7	0	6	7	7
重合開始剤 (3%過硫酸カリウム水溶液)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
中和剤 (10%アンモニア水)	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
造膜助剤 (テキサール)	196	196	196	196	196	114	248	196	196	0	280
不揮発分 (%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Tg (°C)	36	36	38	36	36	20	44	36	35	-22	56
MFT (°C)	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下	0以下
平均粒子径 (μm)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

シーラー組成物の調製

シーラー組成物 1～13

表2に示した通りの配合でシーラー組成物1～13を調製した。表2において、顔料ペーストは、表3に示した配合のものをサンドミルにかけて、分散させて混合することにより得られたものである。なお、表2および表3における値は全て重量部を表す。

評価方法

試験体の作成

スレート板に市販の溶剤系アクリル／酢酸ビニル系塗料を塗工し、50℃で3日養生することによって熱劣化させて旧塗膜を作成した。次いで、その旧塗膜上に、固体で10～12g/m²となるようにシーラー組成物1～13をそれぞれを塗工し、室温で乾燥させた。次に、上塗り材として、市販の単層弾性塗材A、市販の単層弾性塗材B、市販の複層弾性塗材の主材Cを湿潤状態で1mm塗工し、これを室温で1週間乾燥させ、試験体を得た。

耐水ブリストアー性の評価

得られた試験体をそれぞれ水に3日浸漬させた後、水から取り出し、ブリストアーの有無を確認して、耐ブリストアー性を、いわゆるASTM D714に規定のブリストアーサイズにしたがって、下記のように評価した。結果は、表2に示される通りであった。なお、耐ブリストアー性の良好なものほど、シーラー組成物が旧塗膜および上塗り塗膜との密着性および耐水性に優れていることを示す。

A : ブリストアーの大きさがサイズ6か、それより小さい

B : ブリストアーの大きさがサイズ4である

C : ブリストアーの大きさがサイズ2か、それより大きい、または層間剥離が発生している

表2

	シーラー組成物												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
エマルジョン 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 4	-	-	-	100	-	-	-	100	100	-	-	-	-
エマルジョン 5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 6	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
エマルジョン 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
エマルジョン 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
エマルジョン 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
エマルジョン 11	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100
塩素化ポリオレフィン水性分散体 (モビニール095)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顔料ペースト	-	-	-	-	-	-	-	-	86.7	-	-	-	-
14%アンモニア	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-
エチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	-	-	-	-
消泡剤 (Nopco8034(サンプロ))	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-
耐水ブリストー性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	B
単層弾性塗料A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B
単層弾性塗料B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C
複層弾性塗料の主材C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C

表 3

顔料ペーストの配合	配合量
水	20
チローゼ MH2,000K(メチルヒドロキシエチルセルローズ)の2%水溶液	100
ヘキサメチリン酸ナトリウムの10%水溶液	5
分散剤 (Additol XW-330 (分散剤))	3
消泡剤 (Nopco8034 (サンプロコ))	2
防腐剤 (Mergal KM101A)	2
酸化チタン (タイペーク R-820(石原産業社製))	150
炭酸カルシウム (ターカル5)	150
クレー (NNライトカオリンクレー(土屋カオリン社製))	50

請 求 の 範 囲

1. 塗膜塗り替え用シーラー組成物の主成分として用いられる、水に合成樹脂粒子を分散させてなる合成樹脂エマルジョンであって、

(a) (メタ)アクリル酸アルキルエステル (ここで、アルキル基の炭素数が4以下であるものを、全(メタ)アクリル酸アルキルエステルに対して50重量%以上含む)、20～99.5重量%、

(b) エチレン性不飽和カルボン酸、0.5～10重量%、および

(c) 前記(a)および(b)と共重合可能な単量体、0～79.5重量%を、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩を用いて、共重合させることにより得られ、かつ、

そのガラス転移温度(T_g)が15～50℃であって、分散している合成樹脂粒子の平均粒子径が0.01～ $2\mu\text{m}$ である、合成樹脂エマルジョン。

2. 最低造膜温度(MFT)が0℃以下である、請求項1に記載の合成樹脂エマルジョン。

3. アルキル基の炭素数が4以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、およびエチルメタクリレートからなる群から選択されるものである、請求項1または2に記載の合成樹脂エマルジョン。

4. 前記共重合可能な単量体として、グリシジル基、ウレイド基、アセトアセトキシ基、アセトアセチル基、アミド基、アリル基、シリル基、ニトリル基、およびヒドロキシル基から選択された官能基を有する単量体を用いる、請求項1～3のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョン。

5. 前記官能基を有する単量体の使用量が、合成樹脂エマルジョン中の全モノマーに対して0.1～10.0重量%である、請求項4に記載の合成樹脂エマ

ルジョン。

6. 前記官能基を有する単量体がアセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートである、請求項4または5に記載の合成樹脂エマルジョン。

7. 請求項1～6のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョンを含んでなる、塗膜塗り替え用シーラー組成物。

8. 塩素化ポリオレフィン水性分散体をさらに含んでなる、請求項7に記載のシーラー組成物。

9. 請求項7に記載の塗膜塗り替え用シーラー組成物が塗布された、建築物の外装材。

10. 請求項1に記載の合成樹脂エマルジョンを製造する方法であって、モノマーとして、少なくとも(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、エチレン性不飽和カルボン酸と、これらと共重合可能な単量体とを用意し、これらをアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩の存在下に共重合させることを含んでなる、方法。

11. 外装材表面の旧塗膜に、請求項7に記載のシーラー組成物を塗布し、次いでその上から上塗り材を塗布することを含んでなる、外装材表面の塗膜の塗り替え方法。

12. 旧塗膜が樹脂系の塗料により形成されたものである、請求項11に記載の方法。

13. 上塗り材が、弾性塗料、アクリル系樹脂塗料、アクリル/スチレン系樹脂塗料、アクリル/シリコーン系樹脂塗料、シリコーン系樹脂塗料、アクリル

／ウレタン系樹脂塗料、またはウレタン系樹脂塗料である、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

1 4. シーラー組成物が塩素化ポリオレフィン水性分散体をさらに含んでなる、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

1 5. 塗膜塗り替え用シーラー組成物を製造するための、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョンの使用。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02, C08L33/06, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02, C08L33/06, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-302270 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), working examples 12 to 19 & KR 198014 B1	1-15
Y	JP 11-124545 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), working examples 1 to 4 (Family: none)	1-15
Y	EP 952161 A2 (BASF Aktiengesellschaft), 27 October, 1999 (27.10.99), Patentanspruche 1 to 7 & DE 19818393 A1	1-15
Y	JP 3-134078 A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 07 June, 1991 (07.06.91), Claims (Family: none)	8, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2001 (17.08.01)Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



.

.

.

.

.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02,
C08L33/06, B05D7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02,
C08L33/06, B05D7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-302270 A(関西ペイント株式会社)25.11月.1997(25.11.97) 実施例12-19 &KR 198014 B1	1-15
Y	JP 11-124545 A(関西ペイント株式会社)11.5月.1999(11.05.99) 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-15
Y	EP 952161 A2(BASF AKTIENGESELLSCHAFT)27.10月.1999(27.10.99) Patentanspruch1-7 &DE 19818393 A1	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康

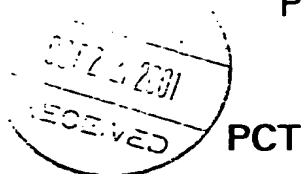
4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-134078 A (旭電化工業株式会社) 7.6月.1991 (07.06.91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8, 14

PATENT COOPERATION TREATY

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo
Kyowa Patent & Law Office
Room 323, Fuji Bldg.
2-3, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 11 October 2001 (11.10.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 130939-717	
International application No. PCT/JP01/04667	International filing date (day/month/year) 01 June 2001 (01.06.01)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address CLARIANT POLYMERS KABUSHIKI KAISHA NTB Building 2-9, Shinbashi 2-chome Minato-ku, Tokyo 105-0004 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address CLARIANT INTERNATIONAL LTD. Rothausstrasse 61 Muttenz 1 CH-4132 Switzerland	State of Nationality CH	State of Residence CH
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu KUBO
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

✓

✓ ✓ ✓ ✓ ✓

•
•
•
•

E P . U S

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 130939-717	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/04667	国際出願日 (日.月.年) 01.06.01	優先日 (日.月.年) 01.06.00
出願人 (氏名又は名称) クラリアントポリマー株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02,
C08L33/06, B05D7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/06, C09D123/28, C09D5/00, C09D5/02,
C08L33/06, B05D7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-302270 A(関西ペイント株式会社)25.11月.1997(25.11.97) 実施例12-19 &KR 198014 B1	1-15
Y	JP 11-124545 A(関西ペイント株式会社)11.5月.1999(11.05.99) 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-15
Y	EP 952161 A2(BASF AKTIENGESELLSCHAFT)27.10月.1999(27.10.99) Patentanspruch1-7 &DE 19818393 A1	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康



4V 2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-134078 A(旭電化工業株式会社)7.6月.1991(07.06.91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8, 14

